

МАЛКОВ ГЕОРГИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ  
СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО  
РЕАКЦИЯМ ПОЛИЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук



**Москва – 2008**

Работа выполнена в Институте проблем химической физики  
Российской Академии Наук

Научные руководители: Доктор химических наук, член-корр. РАН,  
профессор  
Михайлов Юрий Михайлович  
Кандидат химических наук  
Бадамшина Эльмира Рашатовна

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, член-корр. РАН,  
профессор  
Музафаров Азиз Мансурович  
Институт синтетических полимерных  
материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
г. Москва  
Доктор химических наук, академик РАЕН,  
профессор  
Чалых Анатолий Евгеньевич  
Институт физической химии и электро-  
химии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

Ведущая организация: Институт элементоорганических  
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
г. Москва

Защита состоится «26» ИЮНЯ 2008 года в 12 часов 30 минут на заседании  
диссертационного совета Д 002.012.01 при Институте химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН по адресу: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
зики им. Н.Н. Семенова РАН г. Москва, ул. Косыги

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000437412

Автореферат разослан « 26 » мая 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук

Ладыгина Т.А.

© Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 2008

© Малков Г.В., 2008

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В последние годы значительное внимание уделяется синтезу, изучению свойств и поиску путей применения сверхразветвленных полимеров (СРП). Это связано с тем, что СРП обладают необычной топологией и рядом уникальных свойств по сравнению с их линейными или сшитыми аналогами схожего состава. В частности, они имеют низкую вязкость растворов и расплавов, хорошую растворимость, высокую сорбционную способность и др. Кроме того, СРП характеризуются наличием в своем составе большого количества концевых функциональных групп, что делает возможным дальнейшую модификацию СРП для придания им свойств, требуемых при создании различного рода материалов. Уже в настоящее время СРП нашли широкое практическое применение в современных областях полимерного материаловедения, техники, медицины, биологии, микроэлектроники и др.

Сверхразветвленные полимеры различного строения обычно синтезируют традиционными методами полимерной химии – поликонденсацией и полимеризацией. Широко используются различные типы реакций полиприсоединения, полимеризации с раскрытием циклов и другие. В то же время анализ литературы показал, что использование реакций полициклоприсоединения (ПЦП) ограничено лишь несколькими примерами ([2+2+2] циклоприсоединение (полициклотримеризация, ЦТ) алкинов, [4+2] присоединение по Дильсу-Альдеру, 1,3-диполярное полициклоприсоединение (1,3-ДЦП) азидо-ацетиленовых мономеров и некоторые другие). Следует подчеркнуть, что по реакциям ПЦП можно синтезировать СРП с самыми разнообразными и необычными свойствами и с такой структурой и составом, которые практически невозможно получить при помощи других методов. Кроме того, практически не уделяется внимания исследованию кинетических закономерностей процессов синтеза СРП и изучению побочных реакций, которые наряду с условиями проведения процесса, несомненно, оказывают существенное влияние как на структуру получаемых полимеров, так и на их свойства.

**Цель работы:** синтез СРП по реакциям полициклоприсоединения, изучение кинетических закономерностей процессов их образования, а также исследование свойств полученных СРП. Первая часть работы посвящена исследованию получения СРП по реакциям поли- и сополициклотримеризации изоцианатов, вторая – синтезу СРП по реакции 1,3-ДЦП азидо-ацетиленовых мономеров типа  $AB_2$  и изучению свойств полученных полимеров.

Исследования были сосредоточены на решении следующих задач:

- Теоретический анализ социклотримеризации (СЦТ) моно- и бифункциональных мономеров (изоцианатов, алкинов и т.д.) с различной и/или изменяющейся реакционной способностью функциональных групп;
- Изучение кинетических закономерностей реакции ЦТ моноизоцианатов и СЦТ моно- и диизоцианатов, приводящих к получению сверхразветвленных полиизоциануратов (СРПИЦ);

- Проверка работоспособности теоретической модели и синтез СРПИЦ;
- Изучение кинетики взаимодействия модельных азидов с алкинам по реакции 1,3-ДЦП для выбора оптимальной структуры азидо-ацетиленового мономера типа АВ<sub>2</sub>;
- Синтез триазин-триазольных сверхразветвленных полимеров (ТТСРП) на основе нового мономера типа АВ<sub>2</sub> – 2-азидо-4,6-бис-(пропин-2-илокси)-1,3,5-триазина (АБПОТ), исследование кинетики процесса получения ТТСРП и изучение свойств полученных полимеров.

**Научная новизна** результатов, выносимых на защиту, состоит в следующем:

Разработан и апробирован новый подход к синтезу СРП совместной полициклотримеризацией моно- и диизоцианатов.

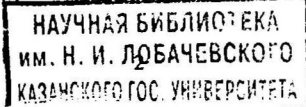
Впервые проведен теоретический расчет зависимости критической конверсии, структурных и молекулярно-массовых параметров СРП, образующихся по реакции ЦТ и СЦТ моно- и диизоцианатов, от исходного соотношения изоцианатов, степени превращения и относительной реакционной способности изоцианатных групп. Показано, что по методу СЦТ моно- и диизоцианатов возможно получение критически разветвленных макромолекул, являющихся, по сути, сверхразветвленными макромолекулами, без риска гелеобразования даже при 100 % конверсии изоцианатных групп.

Исследованы кинетические закономерности реакций ЦТ и СЦТ диизоцианата (гексаметилендиизоцианат, ГМДИ), моноизоцианатов (хлоргексаметиленизоцианат, ХГМИ, и *мета*-хлорфенилизоцианат, МХФИ) и их смесей. Получены и охарактеризованы СРПИЦ на основе смеси изоцианатов ГМДИ-ХГМИ.

По реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения мономера типа АВ<sub>2</sub> (АБПОТ) синтезированы новые триазин-триазольные СРП. На основании исследования кинетики полимеризации АБПОТ и изучения зависимости состава и свойств ТТСРП от условий синтеза разработан простой и экологичный способ получения этих СРП в массе с контролируемой степенью полимеризации и количественным выходом практически без побочных реакций. Изучен ряд физико-химических свойств ТТСРП.

**Практическая ценность работы.** Проведен расчет процесса СЦТ моно- и бифункциональных мономеров, протекающего без гелеобразования; применимость результатов расчета на практике подтверждена экспериментально. Показано, что методом СЦТ возможно получение СРП с широким ММР, причем структурные параметры полимеров нелинейно зависят от концентрации и реакционной способности функциональных групп реагентов. Полученные результаты могут быть полезны в планировании экспериментов по синтезу СРП по реакциям ЦТ и СЦТ изоцианатов, алкинов. Кроме того, эти данные необходимы также для оценки влияния побочных реакций и других, неучтенных в модели, факторов, на структуру и свойства получаемых сверхразветвленных полимеров.

Результаты изучения кинетических параметров реакции ПЦП мономера АБПОТ в массе и в растворе ДМФА/ДМСО, а также комплексного исследования продуктов





реакции позволили разработать оптимальный метод синтеза ТТСРП проведением его в массе при температуре до 120 °С. Следует отметить, что выбор температурного режима позволяет легко регулировать глубину превращения, а, следовательно, и степень полимеризации и степень разветвления образующихся ТТСРП.

Исследования взаимодиффузии и фазового равновесия в пластифицированных ТТСРП показали возможность формирования термодинамически стабильных, быстро гомогенизирующихся композиций ТТСРП с распространенными пластификаторами в широком диапазоне составов. Показано, что добавка небольшого количества ТТСРП к пластифицированным полиуретановым связующим (ПУ) положительно влияет на физико-механические свойства композиций. В связи с этим, а также принимая во внимание достаточно большую теплоту образования ТТСРП (~1960 кДж/кг), высокую плотность (~1530 кг/м<sup>3</sup>) и низкую чувствительность к удару, можно предложить их в качестве энергетической добавки для улучшения свойств ПУ.

**Личный вклад автора** состоит в получении экспериментальных данных, их количественной обработке, обобщении результатов и творческом развитии исследуемой проблемы. Автор лично снял все спектры поглощения (ИК и УФ), интерпретировал ЭЖ-хроматограммы, спектры ИК, УФ, ЯМР и ДСК и соотнес их со структурными особенностями полученных СРП; разработал методику определения кинетических закономерностей реакции социклотримеризации ароматического моноизоцианата и алифатического диизоцианата. Кроме того, автор изучил взаимодиффузию и фазовые равновесия в пластифицированных ТТСРП. По предложенным автором кинетическим схемам ЦТ и СЦТ моно- и бифункциональных мономеров с различной и изменяющейся реакционной способностью функциональных групп д.х.н. Иржаком В.И. выведены кинетические уравнения, использованные для численного расчета критической конверсии и некоторых топологических параметров безгелевых продуктов реакции ЦТ и СЦТ.

Работа выполнена в Институте проблем химической физики РАН, где входила в план научно-исследовательских работ лаборатории полимерных связующих. Результаты, включенные в работу, частично были получены в рамках проекта фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов».

**Апробация работы.** Основные результаты работы были доложены на XXIV Всероссийской школе-симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Моск. обл., пансионат «Березки», 2006), Всероссийской конференции «Техническая химия. Достижения и перспективы» (Пермь, 2006), III Всероссийской конференции «Энергетические конденсированные системы» (Черноголовка, 2006), IV Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку» (Москва, 2007), X Международной конференции «Новые тенденции в исследовании энергетических материалов (NTREM)» (Чехия, г. Пардубице, 2007), VI Восточно-Азиатском симпозиуме по полимерам для передовых технологий (EASPAT-07) (Китай, г. Личуань, 2007).

Доклады, сделанные по материалам работы, заняли первое место на конкурсе молодых ученых им. С. М. Батурина (ИПХФ РАН, г. Черноголовка, 2007 г.), второе место на конкурсе, проходившем на X Международной конференции «Новые тенденции в исследовании энергетических материалов (NTREM)» (Чехия, г. Пардубице, 2007). Доклад, представленный на конкурсе, проводившемся в рамках III Всероссийской конференции «Энергетические конденсированные системы» (Черноголовка, 2006), отмечен как лучший.

**Публикации по теме диссертации.** Результаты исследования отражены в 11 печатных работах, из них 3 статьи, 8 тезисов докладов конференций и симпозиумов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть, основные результаты исследования и их обсуждение, заключения, выводов, списка литературы из 155 литературных ссылок и четырех приложений. Работа содержит 190 страниц текста, включая 60 рисунков, 11 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение** содержит обоснование актуальности исследования и формулировку цели работы.

В **Главе 1** – литературном обзоре – проведен анализ литературных данных по вопросам синтеза, структуры и свойств сверхразветвленных полимеров в целом.

В обзоре предлагается классификация сверхразветвленных полимеров по следующим топологическим типам:

**Дендримеры** (от греч. *dendron* - дерево) - это СРП, топологическая структура которых обладает высокой степенью регулярности (регулярное дерево Кейли). Для синтеза дендримеров обычно используют дивергентный или конвергентный подходы, обеспечивающие практически монодисперсный состав и степень разветвления  $DB \approx 1$ .

**Нерегулярные СРП.** Поскольку за регулярными СРП закрепилось название дендримеры, то под термином СРП понимают древовидные макромолекулы нерегулярного строения (нерегулярное дерево Кейли), обычно получаемые с использованием методов поликонденсации или полиприсоединения мономеров типов  $AB_n$ ,  $AB_n + CD_m$  и др. Сформированные этими методами макромолекулы имеют широкое распределение по ММ, числу и длине периферийных ветвей. Степень разветвления может колебаться в пределах от 0.4 до 1, и, теоретически, в одной макромолекуле не может быть больше одного дефекта структуры в виде макроцикла (при отсутствии побочных реакций, что зачастую не выполняется). К этому же типу нерегулярных СРП относятся также и **критически разветвленные макромолекулы** (критические кластеры). Эти полимеры обладают свойствами, аналогичными свойствам классических нерегулярных СРП и схожей структурой, но отличаются, главным образом, меньшей ММ и большей дефектностью за счет интрамолекулярной циклизации. Образование циклов связано с тем, что такие СРП синтезируют по методам, использующимся при формировании сетчатых полимеров (поли-

конденсация или полиприсоединение мономеров типа  $A_n$ ,  $A_2+B_n$ , полимеризация моно- и/или дивинильных мономеров и др.), но при этом синтез не доводят до критической конверсии  $\alpha_{кр}$  (точки гелеобразования).

Особое внимание в обзоре уделено работам, посвященным синтезу и исследованию СРП, получаемых по реакциям полициклоприсоединения, а именно полимеризацией по реакциям ЦТ алкинов (т.к. синтез СРП по реакции ЦТ изоцианатов нигде не описан) и по реакциям 1,3-диполярного-[2+3]-циклоприсоединения азидо-ацетиленовых мономеров типа  $AB_2$ , являющихся основными объектами исследования в настоящей работе. Второй раздел литературного обзора посвящен анализу основных положений, касающихся кинетики и механизма реакций ЦТ изоцианатов и реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения азидов к алкинам.

На основе литературного обзора сформулированы задачи настоящего исследования.

В **Главе 2** – экспериментальной части – описаны объекты исследования, методы их синтеза, очистки и анализа; методики исследования кинетики реакций ЦТ и СЦТ изоцианатов и циклоприсоединения азидов к алкинам (методами ИК- и УФ- спектроскопии и изотермической микрокалориметрии, МК); методика определения точки геля при ЦТ изоцианатов; методики синтеза СРПИЦ и ТТСРП; методика исследования процесса взаимодиффузии и фазовых равновесий в системах полимер-пластификатор. Представлены кинетические схемы СЦТ моно- и бифункциональных мономеров с различной и изменяющейся реакционной способностью.

#### Объекты исследования:

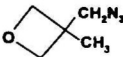
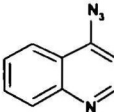
Гексаметилендиизоцианат  $OCN-(CH_2)_6-NCO$ ; Хлоргексаметиленизоцианат  $OCN-(CH_2)_6-Cl$

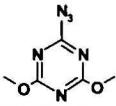
*мета*-Хлорфенилизоцианат 

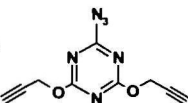
Диметилвый эфир ацетилендикарбоновой кислоты  $H_3C-O-C(=O)-C \equiv C-C(=O)-O-CH_3$

1,4-Дихлорбут-2-ин  $ClCH_2-C \equiv C-CH_2Cl$ ; Пропаргиловый спирт  $HC \equiv C-CH_2OH$

*n*-Гексилазид  $CH_3(CH_2)_5N_3$ ; 1-Азидотан-2-ол  $HO(CH_2)_2N_3$

3-Метил-3-азидометилкетан  ; 4-Азидохинолин 

2-Азидо-4,6-бис-метокси-1,3,5-триазин 

2-азидо-4,6-бис-(пропин-2-илокси)-1,3,5-триазин 

**Глава 3** – результаты и их обсуждения – состоит из двух частей. В первой части, посвященной сверхразветвленным полиизоциануратным полимерам, анализируются результаты теоретического расчета оптимальных условий получения СРПИЦ и зависимости топологических параметров от условий реакции, а также данные по кинетике

ЦТ и СЦТ ряда моно- и диизоцианатов (МИЦ и ДИЦ, соответственно) и ММР полученных продуктов.

Вторая часть **главы 3** посвящена анализу кинетических закономерностей реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения модельных азидов к алкинам и реакции 1,3-ДЦП мономера АБПОТ, обсуждению зависимости ММР, состава и свойств полученных триазин-триазольных СРП от условий проведения реакции ПЦП.

### **3.1 Сверхразветвленные полиизоцианураты**

В работе предложен новый подход к дизайну СРП – совместная циклотримеризация ди- и моноизоцианатов. В настоящее время нет ни подобных работ, ни теоретического анализа циклотримеризации моно- и бифункциональных мономеров с различной и/или изменяющейся реакционной способностью функциональных групп.

#### ***3.1.1 Расчет влияния исходных параметров системы, состоящей из моно- и диизоцианатов, и глубины конверсии на ММР и степень разветвления продуктов реакции социклотримеризации***

Для полициклотримеризации бифункционального мономера (диина, динитрила или диизоцианата – ДИЦ) типично постепенное увеличение функциональности: 2, 3, 4 и т.д. (Рис. 1, 1) При этом в случае равной реакционной способности гель-точку можно ожидать при конверсии около 50 %, а образующийся до точки геля продукт можно рассматривать как сверхразветвленный полимер. Для СЦТ (Рис. 1, 2) типичным является замедленный рост функциональности и сдвиг гель-точки в сторону большей конверсии вплоть до 100 %, и, соответственно, увеличение выхода полимера – растворимого несшитого и обладающего свойствами СРП.

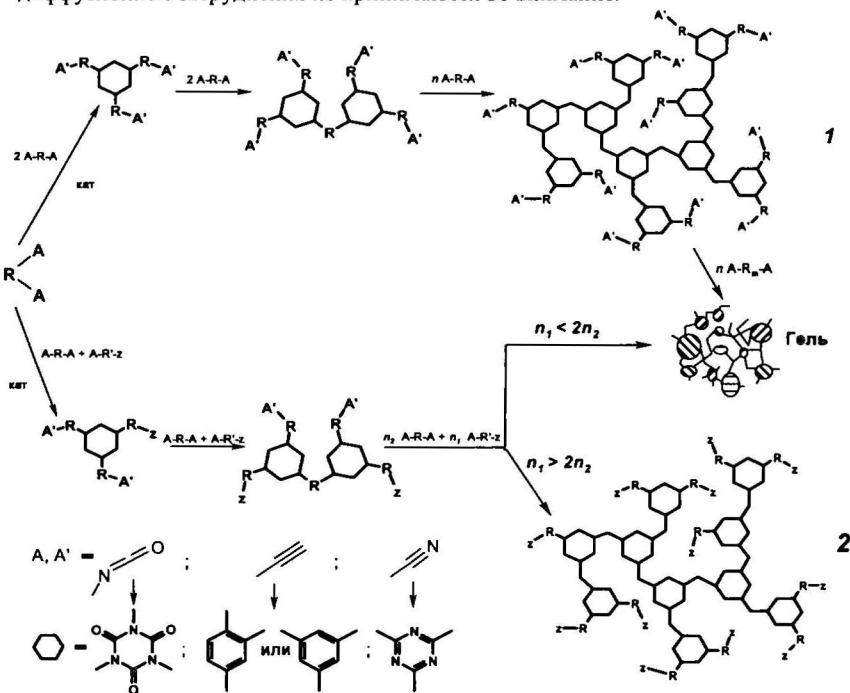
Очевидно, что реакционная способность функциональных групп может быть как равной, так и очень сильно различаться, например, в случае ароматических изоцианатов на 2-3 порядка. Поэтому, принимая во внимание различие в реакционной способности моно- и бифункционального мономеров, можно насчитать 10 констант скорости реакции, а если учесть эффект замещения\*, то количество констант скорости реакции СЦТ увеличивается до 35, поэтому системы уравнений для расчета критической конверсии и топологических параметров СРПИЦ были выведены для двух частных случаев социклотримеризации (см. Приложение А, Б, В и Г): 1 случай – различная, но постоянная реакционная способность всех изоцианатных групп; 2 – NCO-группы диизоцианата эквивалентны, их реакционная способность отличается от реакционной способности функциональной группы моноизоцианата и может меняться по ходу реакции. При этом были сделаны следующие допущения:

- реакционная система изотропна;

---

\*здесь и далее под эффектом замещения понимается возможность изменения реакционной способности второй группы, принадлежащей бифункциональному мономеру, после того, как прореагировала первая. Положительный эффект замещения означает увеличение реакционной способности второй функциональной группы, отрицательный – уменьшение

- свободные энергии активации циклотримеризации разных функциональных групп аддитивны;
- протекание побочных реакций (в частности макроциклизация) не учитывается;
- диффузионные затруднения не принимаются во внимание.



**Рис. 1** Схема образования сверхразветвленных полимеров (СРП) по реакциям ЦТ (1) или СЦТ (2). Тип и реакционная способность функциональной группы в олигомере изменяется ( $A$  в  $A'$ ) после того, как одна из групп  $A$  бифункционального мономера вступила в реакцию ЦТ или СЦТ. Условия гелеобразования приведены для случая равной реакционной способности всех функциональных групп. Здесь  $A$ ,  $A'$  – группа NCO или тройные связи  $C \equiv C$  или  $C \equiv N$ ;  $R$ ,  $R'$  – алкил, арил, алкил-арил;  $z$  – функциональные группы, не реагирующие с группой  $A$ ;  $n_1$  – мольная доля монофункционального мономера;  $n_2$  – мольная доля бифункционального мономера

### Результаты расчета:

На **Рис. 2** представлена зависимость среднечисловой степени полимеризации от мольной доли монофункционального мономера – МИЦ ( $n_1$ ) – для случая равной реакционной способности всех групп при конверсии  $\alpha$ , близкой к критической  $\alpha_{кр}$ . Точка геля (критическая конверсия) в расчете определена по резкому росту вторых моментов производящей функции до значений порядка  $10^8 - 10^9$ . Видно, что с повышением исходной концентрации МИЦ  $n_1$  в смеси до «порогового» значения\* увеличивается среднее

\*здесь и далее «пороговое» значения концентрации монофункционального реагента – это минимальная концентрация, при котором  $\alpha_{кр} = 1$

числовая степень полимеризации, а среднечисловая функциональность стремится к нулю. Степень разветвления практически не изменяется ( $DB \approx 0.35$ ) вплоть до порогового значения, а затем уменьшается до 0.

Зависимости структурных параметров разветвленных продуктов реакции, средневесовой степени разветвления и функциональности от  $\alpha$  при  $\alpha \rightarrow \alpha_{кр}$  представлены на Рис. 3. Вблизи гель-точки реализуется скейлинговая зависимость:

$$P_w, f_w \propto (\alpha - \alpha_{кр})^{-1}$$

Следовательно, с большой вероятностью можно считать, что продукты реакции по характеру распределения подобны критическим кластерам.

На основании полученных результатов сделан вывод, что **по реакции СЦТ возможно получение СРП** вблизи точки геля, при этом существует сложная зависимость значений структурных параметров от содержания МИЦ в исходной реакционной смеси. Но на величину критической конверсии оказывает сильное влияние не только концентрация МИЦ, но и реакционная способность его функциональных групп.

На Рис. 4 представлена зависимость величины критической конверсии изоцианатных групп от мольной доли МИЦ и от его реакционной способности. Реакционная способность обеих функциональных групп ДИЦ принята равной. Стоит отметить необычный характер зависимости в случае низкой реакционной способности МИЦ: величина  $\alpha_{кр}$  уменьшается при повышении концентрации МИЦ. Это обусловлено тем, что гель формируется, главным образом, за счет бифункционального агента, а МИЦ фактически выступает в качестве растворителя, но т.к.  $\alpha$  рассчитывается на общее содержание функциональных групп, то из-за снижения доли ДИЦ в смеси уменьшается и значение  $\alpha_{кр}$ . Как видно из графика (Рис. 4), «пороговое» значение  $n_1$  при большой разнице в реакционной способности мономеров увеличивается

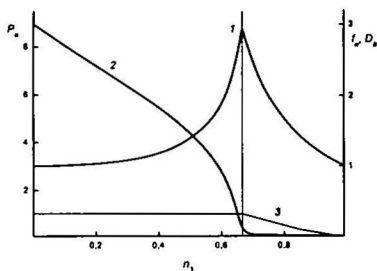


Рис. 2. Зависимость  $P_n$  (1),  $f_n$  (2) и  $DB$  (3) от мольной доли моноизоцианата  $n_1$ . До излома  $\alpha \approx \alpha_{кр}$ , после излома  $\alpha \approx 1$

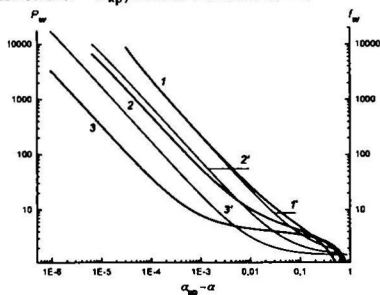


Рис. 3 Зависимость  $P_w$  (1-3) и  $f_w$  (1'-3') от  $\alpha$  при  $\alpha$ , стремящейся к  $\alpha_{кр}$  и  $n_1 = 0.18$  (1, 1'), 0.57 (2, 2') и 0.66 (3, 3')

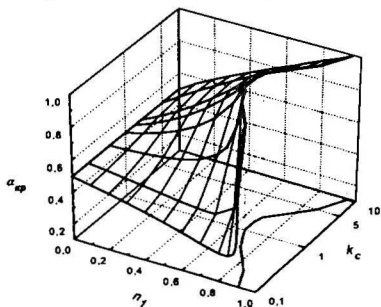


Рис. 4 Зависимость  $\alpha_{кр}$  от  $n_1$  и реакционной способности МИЦ ( $0.1 \leq k_c \leq 10$ ) при равной реакционной способности обеих изоцианатных групп ДИЦ ( $k_a = k_b = 1$ )

вается до  $0.9 \div 0.95$ . В этом случае следует ожидать значительного уменьшения выхода полимерной части\*, что подтверждается расчетами (Рис. 5).

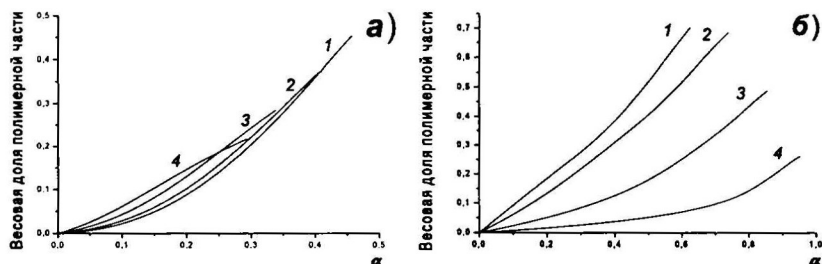


Рис. 5 Зависимость весовой доли полимерной части в продуктах реакции СЦТ от  $\alpha$  и  $n_1$  при  $k_c = 0.1$  (а) и  $k_c = 10$  (б) при равной реакционной способности обеих изоцианатных групп ДИЦ ( $k_a = k_b = 1$ ) и  $n_1 = 0.18$  (1), 0.4 (2), 0.67 (3), 0.86 (4)

Несколько иной вид имеет зависимость критической конверсии от мольной доли МИЦ при изменении реакционной способности одной из групп NCO диизоцианата (Рис. 6). Уменьшение или увеличение значения реакционной способности ведет к росту величины  $\alpha_{кр}$  при постоянной  $n_1$ , но любое изменение слабо влияет на "пороговое" значение  $n_1$ .

На основании расчета можно предположить, что **разница в реакционной способности групп диизоцианата предпочтительней разницы в реакционной способности между функциональными группами моно- и диизоцианатов.**

Расчет для случая эффекта замещения показал, что положительный эффект замещения при относительно невысоком содержании МИЦ приводит к значительному уменьшению величины критической конверсии, тогда как отрицательный ведет к некоторому повышению  $\alpha_{кр}$  (Рис. 7).

Как и следовало ожидать, положительный эффект замещения значительно снижает выход полимерного продукта (Рис. 8). Но при отрицательном эффекте замещения максимальный выход полимера достигается при исходной концентрации МИЦ меньше «пороговой». Эта особенность может быть использована в дальнейшем для получения с хорошим выходом СРП, содержащих концевые функциональные (изоцианатные) группы.

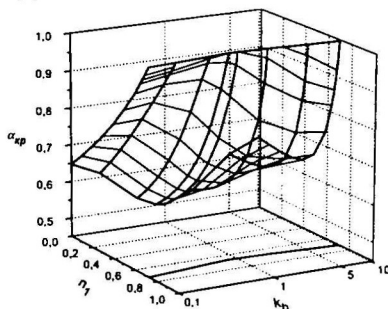


Рис. 6. Зависимость  $\alpha_{кр}$  от  $n_1$  и реакционной способности одной из изоцианатных групп ДИЦ ( $0.1 \leq k_b \leq 10$ ) при равной реакционной способности второй группы NCO ДИЦ и группы NCO МИЦ ( $k_a = k_c = 1$ )

\* за полимерную часть приняты полициклотримеры со степенью полимеризации больше семи (нонамер, ундекамер и т.д.), т.е. те, которые потенциально могут иметь хотя бы одно разветвление на молекулу.

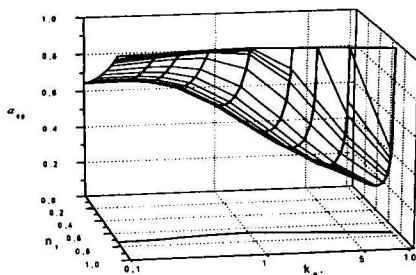


Рис. 7 Зависимость  $\alpha_{cr}$  от  $n_I$  и от изменения реакционной способности одной из изоцианатных групп ДИЦ ( $0.1 \leq k_a \leq 10$ ) вследствие эффекта замещения при равной исходной реакционной способности всех групп изоцианатов ( $k_a = k_b = k_c = 1$ ) и эквивалентности обеих групп НСО ДИЦ

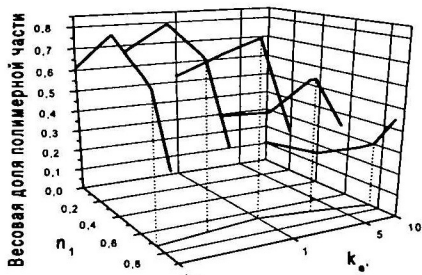


Рис. 8 Зависимость весовой доли полимерной части в продуктах реакции СЦТ вблизи теоретической точки геля от  $n_I$  и эффекта замещения ( $0.1 \leq k_a \leq 10$ ) при равной исходной реакционной способности всех групп ( $k_a = k_b = k_c = 1$ ) и эквивалентности обеих групп НСО ДИЦ

Одновременно положительный эффект замещения приводит к небольшому уменьшению максимально достижимой степени разветвления, а отрицательный – к значительному увеличению, вплоть до  $DB = 0.85!$  (Рис. 9).

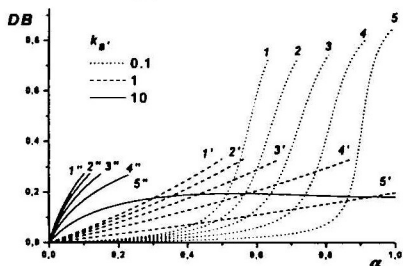


Рис. 9 Зависимость  $DB$  от  $\alpha$ ,  $k_a$  и  $n_I = 0$  ( $1, 1', 1''$ ),  $0.2$  ( $2, 2', 2''$ ),  $0.4$  ( $3, 3', 3''$ ),  $0.6$  ( $4, 4', 4''$ ),  $0.8$  ( $5, 5', 5''$ ). Кривые обрываются в теоретической точке геля

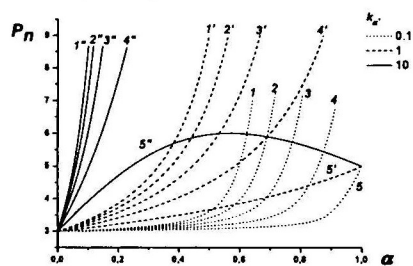


Рис. 10 Зависимость  $P_n$  продуктов реакции, без учета оставшегося мономера, от  $\alpha$ ,  $k_a$  и  $n_I = 0$  ( $1, 1', 1''$ ),  $0.2$  ( $2, 2', 2''$ ),  $0.4$  ( $3, 3', 3''$ ),  $0.6$  ( $4, 4', 4''$ ),  $0.8$  ( $5, 5', 5''$ ). Кривые обрываются в теоретической точке геля

Уменьшение  $P_n$  при наличии отрицательного эффекта замещения (Рис. 10) свидетельствует об образовании большего количества тримеров, чем для случая постоянной и равной реакционной способности. Судя по всему, исходные изоцианаты на начальной стадии быстро и практически нацело тримеризуются, затем образовавшиеся тримеры (те, которые имеют в своем составе изоцианатные группы) медленно вступают в реакцию ЦТ и дают в итоге разветвленные нонамеры и т.д. Этим можно объяснить также и то, что  $DB$  начинает быстро возрастать только при степени превращения больше 0.5, в отличие от случаев с  $k_a > 0.1$ , когда  $DB$  растет постепенно. Кривые 5, 5', 5'' (Рис. 9) соответствуют концентрации МИЦ, превышающей «пороговую», чем и обусловлен их необычный вид и малое конечное значение  $P_n$ .



В результате расчета определены зависимости критической конверсии, выхода полимерного продукта и некоторых топологических параметров (среднечисловая и средневесовая степень полимеризации, среднечисловая и средневесовая функциональность, степень разветвления) продуктов ЦТ и СЦТ от исходного состава и реакционной способности функциональных групп. Показано, что методом СЦТ моно- и бифункциональных мономеров вблизи точки гелеобразования возможно получение СРП с широким ММР, причем структурные параметры полимеров нелинейно зависят от концентрации и реакционной способности реагентов. Оптимальными условиями для получения СРП по реакциям СЦТ с полной конверсией функциональных групп являются мольная доля монофункционального агента  $\approx 0.667$  и равная реакционная способность всех групп, а для синтеза СРП с концевыми функциональными группами предпочтителен выбор такой системы, в которой одна из групп бифункционального мономера или изначально имеет меньшую реакционную способность, чем остальные группы, или приобретает ее в процессе реакции (отрицательный эффект замещения).

### 3.1.2 Синтез СРПИЦ

*Кинетические закономерности реакций цикло- и социклотримеризации ди- и моноизоцианатов: экспериментальные данные.*

С целью подтверждения работоспособности предложенной модели и расчета, а также для целенаправленного синтеза СРПИЦ исследованы кинетические закономерности реакций ЦТ и СЦТ ди- и моноизоцианатов при катализе  $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$  (ГБСО). Исследования кинетических закономерностей реакций ЦТ и СЦТ проведены методами ИКС и МК (с контролем за  $\alpha_{\text{НСО}}$  по ИКС); результаты, полученные по обоим методам, находятся в хорошем соответствии между собой (Таблица 1). Все исследованные реакции ЦТ подчиняются закону первого порядка.

**Таблица 1** Кинетические параметры реакций циклотримеризации ХГМИ, ГМДИ и МХФИ.

Метод	Изоцианат	$C_{\text{кат}} \times 10^2$ , моль·л <sup>-1</sup>	T, °C	$k_{\text{эф}} \times 10^6$ , с <sup>-1</sup>	$k_{\text{эф}} \text{ при } \times 10^4$ , с <sup>-10</sup> ·л <sup>-1</sup> · [моль ГБСО] <sup>-1</sup>	$\Delta H_{\text{ЦТ}}$ , кДж·[г-экв НСО] <sup>-1</sup>	$E_{\text{акт}}$ , кДж·моль <sup>-1</sup> (оценочно)
МК	ХГМИ	3.55	80	4.897	1.4	79.1	-
МК	ГМДИ	3.42	80	5.5	1.6	79.7	~ 65
ИКС		3.42		6	1.75	-	
ИКС		3.74	100	22	5.6	-	
МК		3.38		17.9	5.5	80	
МК	МХФИ	4.62	80	22.8	5.1	54	~ 18
МК		3.43		17.3	4.9	54.1	
ИКС		3.43		17.1	4.8	-	
МК		4.23	100	30.6	7.2	54.2	
ИКС		3.43		22.5	6.6	-	

Установлено, что кинетические закономерности реакции СЦТ изоцианатов с равной реакционной способностью групп NCO (ГМДИ и ХГМИ) те же, что и при гомоциклотримеризации:  $k_{\text{эф при}} = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1} \cdot \text{л} \cdot [\text{моль ГБСО}]^{-1}$  при 80 °С и  $4.8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1} \cdot \text{л} \cdot [\text{моль ГБСО}]^{-1}$  при 100 °С.

Исследования СЦТ смеси МХФИ/ГМДИ при эквимольном соотношении, при 80 °С и концентрации катализатора 0.034 моль/л показали, что эта реакция протекает по более сложному механизму, чем СЦТ алифатических изоцианатов – кинетическая кривая расхода NCO-групп имеет сложную форму (Рис. 11). На ней можно выделить два участка:

1 участок – одновременное расходование МХФИ и ГМДИ на ЦТ и СЦТ;

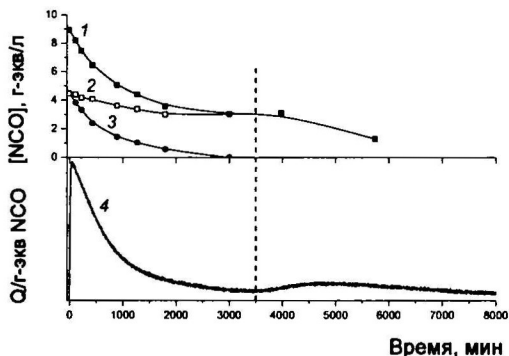
2 участок – гомоциклотримеризация ГМДИ после того, как МХФИ почти полностью израсходовался.

При помощи комплекса методов – ИК- и УФ-спектроскопии, химического анализа и МК – определены эффективные константы скорости расходования изоцианатных групп на ЦТ и СЦТ в эквимольной смеси МХФИ/ГМДИ (Таблица 2). Оказалось, что эффективная константа скорости расхода NCO-групп МХФИ при ЦТ (СЦТ) в присутствии ГМДИ несколько выше, чем при гомоциклотримеризации. Константа скорости расходования ГМДИ на первом участке меньше, чем при ЦТ ГМДИ, но становится практически равна ей на втором участке.

**Таблица 2** Константы скорости расходования изоцианатных групп при СЦТ эквимольной смеси МХФИ/ГМДИ при 80 °С

Время реакции	Расход NCO-групп	$k_{\text{эф}} \times 10^6, \text{ с}^{-1}$	$k_{\text{эф при}} \times 10^4, \text{ с}^{-1} \cdot \text{л} \cdot [\text{моль ГБСО}]^{-1}$
первый участок 0 – 2000 мин	Суммарный расход NCO-групп	10.7	3.1
	МХФИ	19.5	5.7
	ГМДИ	3.7	1.1
второй участок после 5000 мин	ГМДИ (по кривой МК)	6.1	1.8

Можно предположить, что константа равновесия комплексообразования катализатор-изоцианат намного выше для МХФИ, чем для ГМДИ, и пока в реакционной смеси концентрация МХФИ больше концентрации катализатора, идет преимущественно его циклотримеризация. ГМДИ сначала вступает в реакцию социклотримеризации с уже образовавшимся комплексом катализатор-МХФИ, и только когда МХФИ полностью прореагировал, начинается ЦТ ГМДИ.



**Рис. 11** Сопоставление кинетических кривых изменения молярной концентрации всех NCO-групп (1), групп NCO ГМДИ (2) и МХФИ (3) в реакции СЦТ МХФИ/ГМДИ с кинетической кривой тепловыделения (4)

Молекулярно-массовые параметры СРПИЦ. Сопоставление результатов расчета и эксперимента.

Расчетные данные зависимости  $\alpha_{кр}$  от концентрации МИЦ ( $n_1$ ) находятся в хорошем соответствии с экспериментальными (Рис. 12). Небольшое расхождение может быть объяснено протеканием макроциклизации, других побочных реакций не зафиксировано.

ММР продуктов ЦТ диизоцианата ГМДИ (при  $\alpha \approx 0.49$ ) и СЦТ смеси моно- и диизоцианатов ХГМИ/ГМДИ (при  $\alpha \approx 0.99$ ) представлены в Таблице 3. Синтезированные полимеры характеризуются широкой функцией ММР. Судя по сопоставлению ММ, рассчитанных по полистирольной калибровке ( $RI$ ) и полученных при помощи детектора по светорассеянию, синтезированные полимеры содержат значительную долю макромолекул, имеющих *сверх*разветвленную структуру. Причем продукты СЦТ имеют более высокие значения ММ и содержат большую долю и полимерной части, и разветвленных фракций, чем продукты, полученные вблизи точки геля при циклотримеризации ГМДИ.

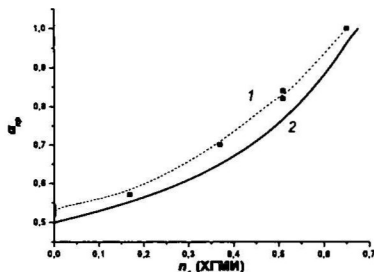


Рис. 12 Экспериментальная (1) и теоретическая (2) кривые зависимости точки гелеобразования от исходного соотношения моно- и бифункционального изоцианатов (ХГМИ и ГМДИ)

Таблица 3 ММР\* полученных СРПИЦ

Мольное соотно- шение [ДИЦ]/[МИЦ]	ММР (общее)				Доля поли- мерной части ****	ММР полимерной части			
	RI**		LS***			RI		LS	
	$M_w$	$M_w/M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$		$M_w$	$M_w/M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
1/0	5600	7.5	6600	6	62 %	8800	3.5	10200	3.8
0.333/0.667	10700	5.9	14300	5	76 %	13200	3.6	17600	3.6
0.337/0.663	12000	6.9	15207	7	78 %	14700	4.2	19200	4.3

\*- элюент ТТФ, набор колонок Silasorb 600 Si – Lichrosphere500 Si, ММР рассчитаны:

\*\* - по полистирольной калибровке;

\*\*\* - при помощи детектора по светорассеянию.

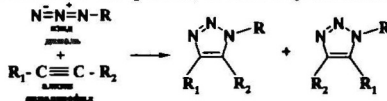
\*\*\*\* полимерная часть - полициклотримеры со степенью полимеризации больше семи, т.е. с  $MM > 1100$  (для смеси ГМДИ/ХГМИ)

Из полученных при исследовании кинетики СЦТ МХФИ и ГМДИ данных следует, что соотношение их реакционной способности равно примерно 5. Но, к сожалению, при СЦТ смеси МХФИ и ГМДИ при содержании МИЦ, близком к расчетному «пороговому» значению  $n_1$  (около 87 % молярн.), реакция практически полностью останавливается при конверсии около 90 % вследствие диффузионных затруднений из-за образования кристаллического циклотримера МХФИ, имеющего  $t_{пл} \approx 250$  °С.

Проведенные исследования показали применимость модели и проведенных расчетов для СЦТ при равной реакционной способности функциональных групп мономеров и возможность получения по реакциям ЦТ и СЦТ *сверх*разветвленных полимеров.

### 3.2 Триазолсодержащие сверхразветвленные полимеры

В литературе уделяется недостаточно внимания синтезу сверхразветвленных полимеров по реакциям 1,3-диполярного циклоприсоединения. Очевидно, что наиболее эффективным и простым методом при синтезе СРП по этим реакциям является применение мономеров типа  $AB_n$  – т.е. использование классического подхода. Среди реакций 1,3-ДЦП особый интерес представляют реакции циклоприсоединения азидов к алкинам благодаря высоким выходам, селективности и скорости, мягким условиям протекания, доступности реагентов и относительной устойчивости реагирующих групп (они известны как яркий пример процессов “click chemistry”). В настоящее время взаимодействие азидов с алкинами по реакциям 1,3-ДЦП применяются, в основном, для «пришивки» дендронов к ядру молекул дендримера, нерегулярного СРП или к линейным молекулам. Использование этих реакций в качестве основных при синтезе СРП описано лишь в единичных работах. Судя по всему, это обусловлено сложностью получения стабильных мономеров типа  $AB_n$ , т.к. в большинстве случаев взаимодействие между азидными и ацетиленовыми группами протекает с заметной скоростью уже при комнатной температуре.



$\text{R} = \text{H}, \text{alk или aryl}$

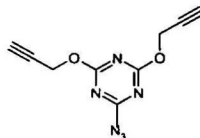
Использование этих реакций в качестве основных при синтезе СРП описано лишь в единичных работах. Судя по всему, это обусловлено сложностью получения стабильных мономеров типа  $AB_n$ , т.к. в большинстве случаев взаимодействие между азидными и ацетиленовыми группами протекает с заметной скоростью уже при комнатной температуре.

#### 3.2.1 Исследование кинетических закономерностей реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения органических азидов к алкинам в среде ДМФА

Очевидно, что значительную роль, ограничивающую использование реакции 1,3-ДЦП для синтеза СРП, играет трудность поиска мономеров, функциональные группы которых не реагируют друг с другом в ходе синтеза, выделения и хранения. Стабильность мономера необходима для получения надежных кинетических данных и воспроизводимости характеристик продуктов полимеризации. В связи с этим были изучены кинетические закономерности реакций 1,3-ДЦП методом ИКС на примере взаимодействия ряда модельных органических азидов и алкинов (см. **Объекты исследования**, стр. 5) в ДМФА.

Все исследованные реакции 1,3-ДЦП подчиняются закону второго порядка, протекают с количественным выходом и без образования побочных продуктов. На основании проведенных исследований сделан вывод, что скорость циклоприсоединения зависит от размера и природы заместителей при функциональных группах. Реакции между азидами и алкинами, не имеющими сильных электроноакцепторных групп вблизи тройной связи, протекают в растворах достаточно медленно, что делает возможным применение подобных структур для синтеза и выделения мономеров типа  $AB_2$ . Но, судя по всему, единственный способ предотвращения “нежелательной” полимеризации – это кристаллическая структура мономера.

С учетом проведенных исследований А.В. Шастиным (ИПХФ РАН) был получен новый, не описанный ранее, стабильный при комнатной температуре кристаллический мономер типа  $AB_2$  – 2-азидо-4,6-бис-(пропин-2-илокси)-1,3,5-триазин (АБПОТ),



бесцветное, кристаллическое вещество с  $t_{пл} = 41\text{ }^{\circ}\text{C}$ , стабильное при комнатной температуре, плотность  $\sim 1.4\text{ г/см}^3$ , чувствительность к удару  $\sim 90\%$  (условия испытания: навеска 50 мг, груз 5 кг с 25 см), состав, %: найдено: С, 47.3; Н, 3.1; N, 36.2. вычислено,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_2$ : С, 47.0; Н, 2.6; N, 36.5.

### 3.2.2 Синтез триазин-триазольных сверхразветвленных полимеров

*Кинетические закономерности реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения мономера АБПОТ*

Кинетика полимеризации АБПОТ была изучена методом МК при каталитическом и термическом иницировании и при проведении реакции в растворе и в массе. Общая схема реакции представлена на Рис. 13

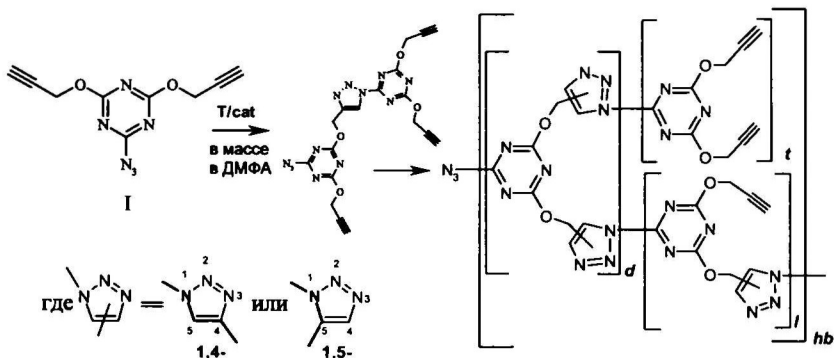


Рис. 13 Схема синтеза ТТ СРП на основе мономера АБПОТ

Кинетические кривые реакции полимеризации *в массе* (Рис. 14, а) не имеют изломов до глубоких степеней превращения, но их анализ свидетельствует о наличии области запределывания, что связано, по-видимому, с диффузионными затруднениями, возникающими при увеличении вязкости системы в процессе полимеризации. Отсюда следует важный в практическом отношении вывод - изменение температурного режима является инструментом для получения полимеров с заданной степенью превращения. Анаморфозы кинетических кривых (Рис. 14, б) имеют слабовыраженный S-образный характер в координатах уравнения второго порядка с учетом неэквивалентности концентраций реагирующих групп. Определены начальные константы скорости реакции ( $k_{\text{н}}$  при  $t = 0$ ), константы скорости реакции на первом  $k_1$  (при  $\alpha \leq 40\%$ ) и втором участках  $k_2$  (Таблица 4), оценена энергия активации ( $\sim 85\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). Отклонение в сторону увеличения скорости при конверсии больше 40–45 % можно объяснить как положительным эффектом замещения, так и возникновением ближнего порядка плоских ароматических структур, что улучшает взаимную ориентацию азидной и алкинной групп реагирующих молекул и способствует ускорению реакции. Как и следовало ожидать, увеличение скорости реакции полимеризации отразилось на структуре полученных полимеров: так в ТТ СРП, полученном при нагревании в массе (степень превращения по

азидным группам около 97%), степень разветвления **DB** достигает значения  $\sim 0.87$  ! (рассчитана на основании количественного анализа методом ЯМР  $^{13}\text{C}$ ). Стоит напомнить, что для СРП синтезированных по методу  $\text{AB}_2$  типичным является значение  $\text{DB} = 0.5$  при равной и постоянной реакционной способности групп В.

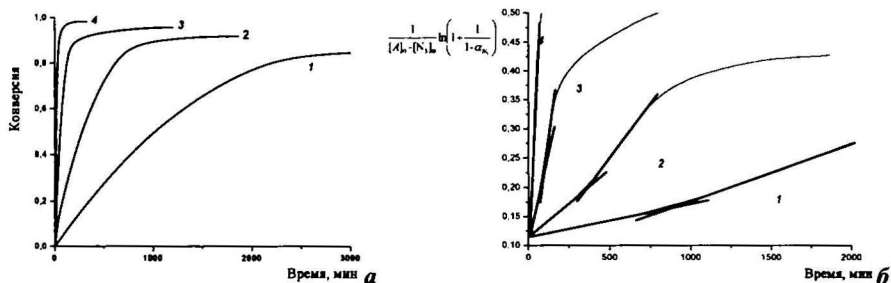


Рис. 14 Кинтические кривые некаталитической полимеризации АБПОТ в массе (а) и их анаморфозы (б) в координатах уравнения второго порядка с учетом неэквивалентного соотношения концентраций азидных групп  $[\text{N}_3]$  и тройных связей  $[\text{A}]$ : 46 °С (1), 60 °С (2), 80 °С (3), 100 °С (4)

Реакция некаталитической полимеризации в растворе описывается законом второго порядка до глубоких степеней превращения, определены эффективные константы скорости при 60 и 80 °С (Таблица 4), а также оценен брутто-эффект энергии активации ( $\sim 88 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). Равенство констант реакции в ДМФА и начальных констант реакции в массе говорит в пользу матричного механизма автокатализа при проведении полимеризации в массе.

Каталитическая реакция

(в присутствии  $\text{CuCl}$ ) в растворителе при 60 °С не подчиняется законам формальной кинетики, протекает быстро и с очень большим тепловыделением (Рис. 15), что может быть объяснено вкладом побочных реакций.

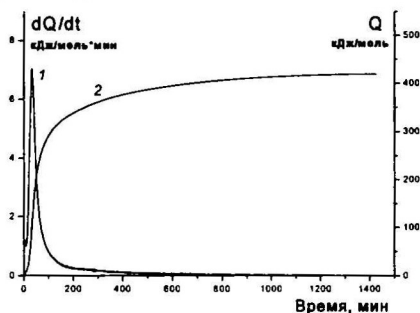


Рис. 15 Кривая скорости тепловыделения (1) и интегральная кривая тепловыделения (2) полимеризации АБПОТ в растворе ДМФА в присутствии катализатора  $\text{CuCl}$  при 60 °С. ( $[\text{АБПОТ}] = 0.06 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{CuCl}] = 2.78 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ )

Таблица 4 Кинетические параметры некаталитической полимеризации мономера АБПОТ по реакции 1,3-ДЦП в массе и в ДМФА.

Растворитель	$\text{C}_{\text{исх}} \text{ N}_3, \text{ г}\cdot\text{Э}\cdot\text{л}^{-1}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{полйм}}, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$k_{\text{ф}} \times 10^6, \text{ л}\cdot(\text{г}\cdot\text{Э}\cdot\text{с})^{-1}$			
—	6.08	46	195.5	$k_{\text{in}}$	0.6	1.1	2.3
		60	211.9		1.9	3.6	6.2
		80	222.3		10	19	32
		100	228.2		43	81	120
ДМФА	0.29	60		1.85			
	0.32	80		11.7			

При полимеризации АБПОТ в массе в зависимости от температуры проведения реакция затормаживается при различных значениях конверсии. Это было подтверждено данными ЯМР и ЭЖХ (Рис. 16).

Несколько иная картина наблюдается при проведении реакции полимеризации в растворе ДМФА или ДМСО при нагреве или при катализе однохлористой медью. В этом случае даже при практически полном завершении реакции типичным является образование полимерных продуктов относительно невысокой молекулярной массы (Таблица 5) с полимодальным ММР. Из представленных на Рис. 17 хроматограмм можно сделать вывод о присутствии в реакционной смеси продуктов с большим временем выхода, чем у мономера, т.е. о протекании побочных реакций с образованием веществ непалимерной природы.

Следует отметить наличие у ТТСРП присущих всем СРП свойств: значения характеристической вязкости ТТСРП, полученных как в массе, так и при катализе в растворе, невелики и мало зависят от молекулярной массы; также слабо выражены концентрационные зависимости вязкости.

Полученные результаты, а также данные ИКС и ЯМР анализов синтезированных полимеров (Рис. 18) позволяют сделать вывод, что при проведении реакции в растворителе наряду с полимеризацией протекают побочные реакции:

- изомеризация пропинилокситриазиновых фрагментов в пропинил- и пропадиенил-триазиноновые, димеризация или гидролиз тройных связей;
- деструкция простых эфирных связей;
- разрушение триазольного кольца с выделением газообразного азота и образованием чрезвычайно реакционноспособных интермедиатов: бирадикалов, цвиттерионов или иминокарбенов, которые в дальнейшем могут принимать участие в целом спектре различных превращений и приводить, в частности, к сшиванию полимера.

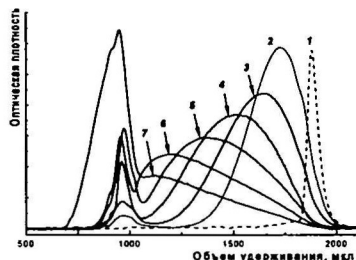


Рис. 16. ЭЖХ мономера (1) и ТТСРП, полученных в массе при разной температуре: 25 °C (2) 41 °C (3), 60 °C (4), 80 °C (5), 120 °C (6), 140 °C (7)

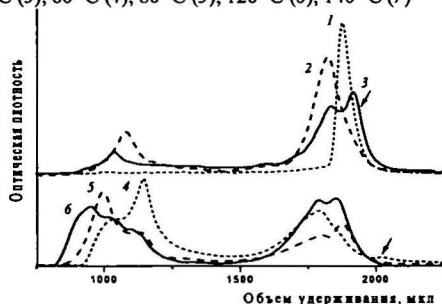


Рис. 17. ЭЖХ мономера АБПОТ (1) и реакционных масс, полученных при проведении полимеризации АБПОТ в растворе ДМФА: 80 °C, 7 суток (2); 80 °C, 30 суток (3); 25 °C, 24 часа, катализатор CuCl (5); 60 °C, 24 часа, катализатор CuCl (6) и в растворе ДМСО при 25 °C, 24 часа, катализатор CuCl (4)

Таблица 5 ММР\* ТТСРП, полученных в массе и растворе

Условия реакции	RI**			LS***	
	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
20-25 °С, 4 месяца (АБПОТ расплавлен при 50 °С)	2770	5300	1.91		
41 °С, 20 сут	3900	9900	2.54	21300	6.4
46 °С, 5 сут	4140	11300	2.73		
60 °С, 35 ч	6100	23800	3.9	61500	16.5
80 °С, 24 ч	12400	39400	3.18		
100 °С, 8.5 ч	13700	45050	3.29		
120 °С, 1 ч	16400	47300	2.88	222000	23.9
135 °С, 20 мин (плохо растворяется)	22400	72000	3.11		
ДМФА, 60 °С, 20 сут (0.27 моль/л)	3000	14500	4.83		
ДМФА, 80 °С, 7 сут (0.27 моль/л)	2600	12400	4.77	51000	6.5
ДМФА, 80 °С, 20 сут (0.32 моль/л)	1860	9620	5.17		
ДМФА, CuCl (2 % масс), 20°С, 3 сут (0.4 моль АБПОТ/л)	4200	33400	7.95	77000	5.5
ДМСО, CuCl (2 % масс), при комн. температуре, 24 часа, (1 моль/л)	Фракция, растворимая в ацетоне		2300	6000	2.6
	Фракция, не растворимая в ацетоне		9200	28000	3
				100000	7.6
				280000	100

\* Значения ММ (особенно,  $M_w$ ) существенно занижены вследствие плохого разрешения хроматограмм в высокомолекулярной части. Эти величины приведены для качественной характеристики изменения ММ ТТСРП в зависимости от условий синтеза.

Элюент ДМФА, ММР рассчитаны:

\*\* - по полистирольной калибровке, колонка Lichrosphere Si100Si;

\*\*\* - при помощи детектора по светорассеянию, набор колонок Silasorb 600 Si – Lichrosphere500 Si.

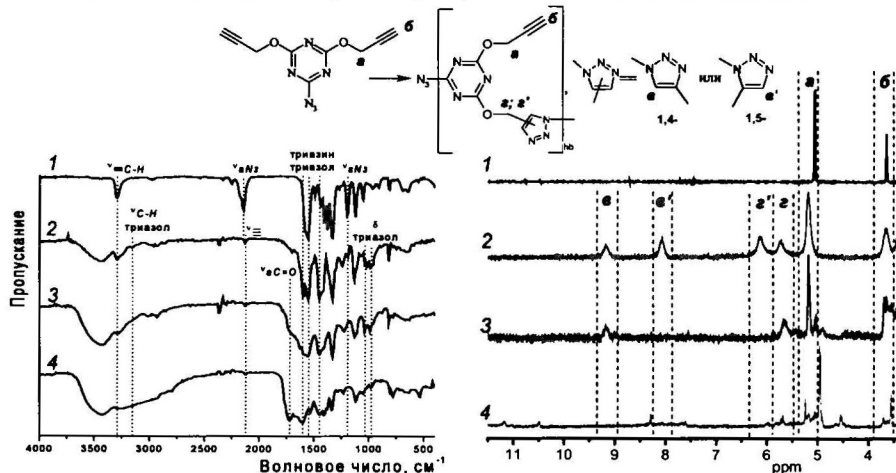


Рис. 18 ИК- и <sup>1</sup>H-ЯМР-спектры мономера АБПОТ (1) и ТТСРП, полученных полимеризацией: в массе при 120 °С (2), в ДМФА при н.у. и в присутствии катализатора CuCl (3) и в ДМФА, при 80 °С (4)



В то же время, при проведении полимеризации *в массе* вплоть до температуры 130 °С отсутствуют какие-либо побочные реакции, что подтверждается исследованиями методом ДСК (в токе азота, скорость нагрева 2.5 °С). Так, из кривой ДСК мономера АБПОТ, представленной на Рис. 19 (кривая 1), видно, что практически сразу после плавления при 41 °С начинается полимеризация, которая заканчивается при температуре около 140 °С. Тепловыделение составляет ~ 1000 Дж/г (~ 230 кДж/моль<sup>\*</sup>). При дальнейшем повышении температуры активно протекают реакции изомеризации, деструкции и сшивания, что подтверждается данными ИКС и потерей растворимости. Тепловыделение при этом составляет около 1040 Дж/г (~ 240 кДж/моль).

Анализ методом ДСК полимера, полученного при 80 °С (Рис. 19, кривая 3), также свидетельствует о том, что реакции изомеризации и сшивания начинают заметно протекать только при температуре 130 °С и выше.

С целью ускорения реакции полимеризации *в массе* и получения СРП, содержащего только 1,4-триазольные циклы, в работе был использован катализатор CuCl в количестве 2 % масс. Выдерживание реакционной смеси АБПОТ-CuCl при температуре 60 °С в течение 12 часов на воздухе и в вакууме привело к образованию нерастворимых даже в горячем ДМСО полимеров. Проведенный термический анализ модельной смеси АБПОТ - CuCl (2 % масс) показал, что, по сравнению с термограммой чистого мономера, на кривой ДСК смеси (кривая 1 и 2, Рис. 19, соответственно) появляется новый пик тепловыделения с максимумом при 70 °С и исчезает плечо с максимумом при 170 °С. Тепловыделение в температурном интервале от 41 °С до 145 °С составляет около 1156 Дж/г (266 кДж/моль). Все это позволяет предположить, что реакции ПЦП и сшивания по тройным связям (за счет каталитического окислительного присоединения или димеризации) протекают одновременно.

Таким образом, можно сделать вывод, что использование катализатора при полимеризации АБПОТ *в массе* и *в растворе* неэффективно, т.к. неизбежно вызывает побочные реакции. Оптимальным способом для получения ТТСРП является проведение некаталитической полимеризации *в массе*. В этом случае выбором температурного режима в пределах 40 ÷ 120 °С можно легко регулировать глубину превращения, а, следовательно, и степень полимеризации. При этом образуются сверхразветвленные полимеры, растворимые в апротонных полярных растворителях, таких, как ДМСО и

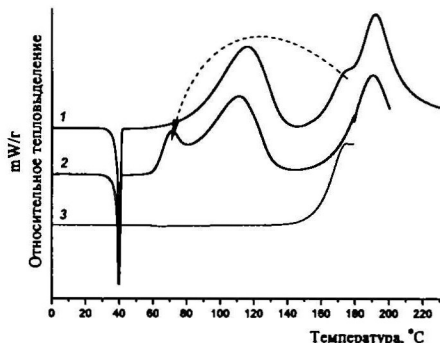


Рис. 19 ДСК-термограммы мономера АБПОТ (1), смеси мономера АБПОТ с CuCl (2% масс) (2) и полимера ТТСРП, полученного при 80 °С *в массе* (3)

<sup>\*</sup>следует отметить, что методы МК и ДСК дали близкие значения теплоты полимеризации ( $\Delta H_{\text{полимеризации}}$ ), составившей около 230 кДж/моль;  $\Delta H_{\text{полимеризации}}$ , найденная из разницы теплот образования мономера и полимера равна  $235 \pm 10$  кДж/моль.

ДМФА, и содержащие как 1,4-, так и 1,5-дизамещенные [1,2,3]-триазольные циклы, сопряженные с гетероароматическими триазиновыми циклами. На периферии молекул ТТСРП находятся реакционноспособные концевые тройные связи, которые можно использовать в дальнейшем для модификации полимеров.

### 3.2.3 Физико-химические свойства ТТСРП

Установлены следующие физико-химические характеристики мономера АБПОТ и ТТСРП, полученного на его основе в массе при 120 °С:

- теплоты образования:  $\Delta H_f$  (мономер АБПОТ) =  $680 \pm 10$  кДж/моль ( $2960 \pm 10$  кДж/кг),  $\Delta H_f$  (полимер ТТСРП) =  $450 \pm 10$  кДж/моль ( $1960 \pm 10$  кДж/кг).  $\Delta H_f$  определены исходя из теплот сгорания АБПОТ ( $5100 \pm 10$  кДж/моль) и ТТСРП ( $4870 \pm 10$  кДж/моль);
- плотность полимера составляет около  $1.53$  г/см<sup>3</sup>;
- чувствительность к удару АБПОТ – 90 %, ТТСРП – 0 % (навеска образца 50 мг, груз 5 кг, высота падения 25 см).

Термическая стабильность полимера исследована методом термогравиметрии. На кривых ТГА (1, 2, см. Рис. 20) наблюдается хорошо выраженная стадийность процесса. От 0 до 100 °С термодеструкции не наблюдается. В интервале температур 110 – 230 °С происходит первая стадия термодеструкции, при этом отсутствует заметный вклад термоокисления полимера. По завершении первой стадии термодеструкции потеря массы образца близка к 11 %. Причем, как показал масс-спектральный анализ газообразных продуктов разложения, выделяется практически чистый азот (93 % масс). Это, а также данные ИКС анализа, свидетельствует о том, что на первой стадии практически полностью разрушаются триазольные циклы.

При более высоких температурах скорость выхода летучих продуктов на воздухе выше, чем в вакууме, что говорит об участии кислорода воздуха в деструкции полимера. Потеря массы по достижении температуры 400 °С в вакууме и на воздухе равна 36 и 51 % соответственно. Следует отметить, что в области длин волн  $1800\text{--}800$  см<sup>-1</sup> изменения в ИК-спектре продукта термодеструкции относительно ИК-спектра ТТСРП, полученного в массе, подобны изменениям в ИК-спектре полимера, полученного в растворе ДМФА при длительном (20 сут) нагревании при 80 °С (Рис. 21). Все это свидетельствует о схожести процессов, протекающих в массе при температуре выше 130 °С, и в растворе при относительно умеренном нагреве.

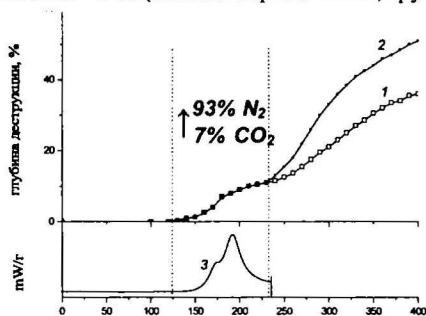


Рис. 20 Сопоставление кинетических кривых потери массы ТТСРП, полученного в массе при 120 °С, при нагревании со скоростью 2.4 °С/мин до 400 °С в условиях динамического вакуума (1) и на воздухе (2) с ДСК-термограммой (3)

Изучена термодинамическая совместимость триазин-триазольных сверхразветвленных полимеров, синтезированных в массе при температуре 80 °С (ТТСРП 1) и 120 °С (ТТСРП 2), с различными пластификаторами. В качестве пластификаторов использовались как энергетические - тринитрат глицерина (ТНГ), смесь нитропластификаторов (триэтиленгликольдинитрата и диэтиленгликольдинитрата) (ЛД70), 5-азидометил,N-нитрооксазаладин (МАНО), так и пластификаторы, не содержащие эксплозифорных групп - трибутират глицерина (ТБГ), триацетат глицерина (ТАЦ), адиподинитрил (АДН), диоктилсебацнат (ДОС), дибутилфталат (ДБФ).

Установлено, что только с АДН и азидопластификатором МАНО оба исследованных полимера образуют непрерывный спектр растворов во всем диапазоне концентраций в интервале температур от 20 до 100 °С. Для ограниченно-совместимых систем были построены фрагменты диаграмм фазового состояния (Рис. 22). Они характеризуются верхней критической температурой растворения, т.е. увеличение температуры приводит к росту термодинамического сродства в системах полимер — пластификатор.

Для всех изученных систем в широком диапазоне температур и составов определены коэффициенты взаимодиффузии ( $D_v$ ). На Рис. 23 приведен ряд концентрационных зависимостей коэффициентов взаимодиффузии для систем ТТСРП — пластификаторы при 80 °С. Эти зависимости несут в себе информацию о предельных концентрациях термодинамически устойчивых растворов. Следует отметить, что зависимости имеют вид, характерный для систем полимер — пластификатор. Значения коэффициентов диффузии исследованных пластификаторов в ТТСРП свидетельствуют о возможности быстрой гомогенизации этих систем. Самой низкой скоростью массопереноса среди изученных пластификаторов обладает ЛД70.

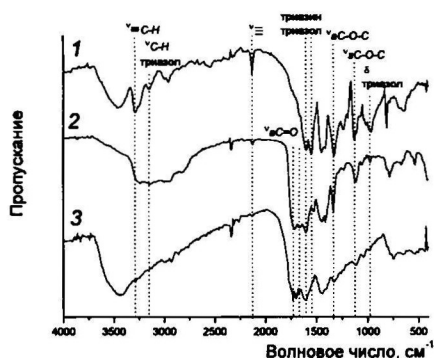


Рис. 21 ИК-спектры ТТСРП, полученного в массе при 120 °С (1), полимера, полученного при 80 °С в ДМФА в течение 20 сут (2), и продуктов термодеструкции ТТСРП при 180 °С (3)

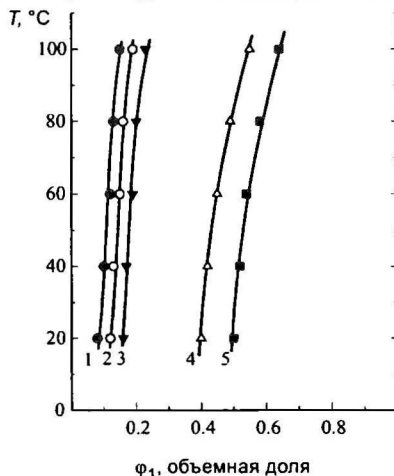


Рис. 22 ДФС для систем ТТСРП 1 (1) и ТТСРП 2 (2–5) — пластификатор ( $\phi_1$ ): 1 — ТАЦ; 2 — ДОС; 3 — ТАЦ; 4 — ЛД70; 5 — ТНГ

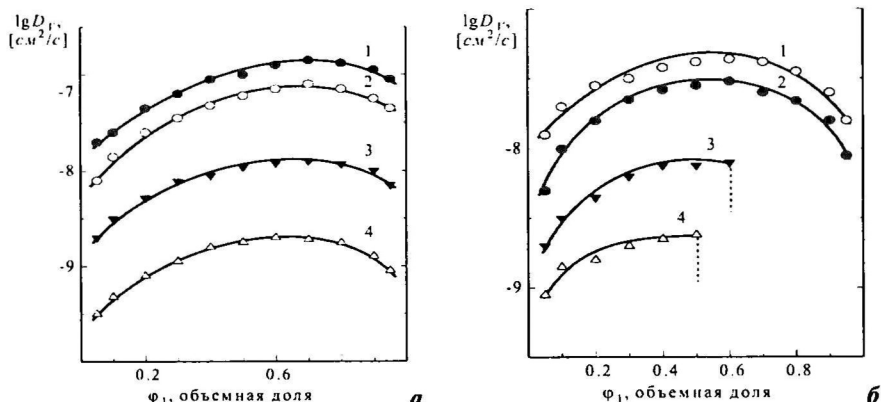


Рис. 23 Концентрационные зависимости коэффициентов диффузии в системах на основе ТТСРП 1 (а) и ТТСРП 2 (б) с пластификаторами ( $\phi$ ): АДН (1); МАНО (2); ТНГ (3) и ЛД70 (4).  $T = 80^\circ\text{C}$

Учитывая способность ТТСРП образовывать устойчивые смеси с различными нитропластификаторами, в работе исследована возможность использования СРП в качестве модификаторов физико-механических свойств пластифицированных полиуретановых связующих (ПУ).

Результаты исследования показали, что использование ТТСРП 1 в качестве добавки к системе на основе 20 % масс ПУ и 80 % масс ЛД70 при содержании СРП в количестве 1 % масс приводит к увеличению прочности в 1.5 раза и эластичности в 1.3 раза относительно свойств исходной системы, а добавка 2 % масс увеличивает прочность примерно в 2 раза, эластичность в 1.6 раза (Таблица 6, п. 1-3). При этом добавка высокомолекулярного ТТСРП 2 в количестве от 1 % масс до 3 % масс к пластифицированному ПУ мало влияет на физико-механические свойства (Таблица 6, п. 4-5).

Таким образом, ТТСРП могут служить эффективными модифицирующими добавками, увеличивающими прочность ПУ, возможно за счет образования нековалентных связей между полярными макромолекулами ТТСРП и полимерными цепями полиуретана. Малое увеличение прочности пластифицированного ПУ при добавке более высокомолекулярного ТТСРП 2 можно объяснить снижением совместимости.

Таблица 6 Физико-механические свойства ПУ, пластифицированного ЛД70, с добавками ТТСРП 1 и 2 при  $20^\circ\text{C}$ .

№ п.п.	Состав, % масс	$\sigma_p$ , кг/см <sup>2</sup>	$\epsilon_p$ , %	$E$ , кг/см <sup>2</sup>	$T_{\text{тек}}$ , $^\circ\text{C}$
1	ПУ+80 ЛД70	11.6	690	20	>100
2	ПУ+80 ЛД70+1 % ТТСРП 1	15.2	888	4	100
3	ПУ+80 ЛД70+2 % ТТСРП 1	19.6	1080	32	110
4	ПУ+80 ЛД70+1 % ТТСРП 2	12	600	7.2	90
5	ПУ+80 ЛД70+3 % ТТСРП 2	12.7	677	10.0	70

Исходные ТТСРП практически не поддаются переработке, а ТТСРП, пластифицированные нитропластификаторами ЛД70 и ТНГ (Таблица 7, п. 3-4), уступают в деформационно-прочностных показателях аналогичным составам на основе ПУ (Таблица 7, п. 1-2). В связи с этим были исследованы физико-механические свойства композиций ПУ-ТТСРП с повышенным содержанием сверхразветвленных полимеров. Смесь ПУ с ТТСРП 2 при равном массовом соотношении (Таблица 7, п. 5) имеет удовлетворительные физико-механические характеристики и более низкую температуру текучести, чем пластифицированные ПУ, что делает возможным ее переработку и использование в качестве нового типа связующих.

**Таблица 7** Физико-механические свойства ПУ, ТТСРП 2 и смеси ПУ – ТТСРП 2, пластифицированных ТНГ и ЛД70, при 20 °С.

№ п.п.	Состав, % масс	$\sigma_p$ , кг/см <sup>2</sup>	$\epsilon_p$ , %	$E$ , кг/см <sup>2</sup>	$T_{тек}$ , °С
1	50 ПУ+50 ЛД70	168	1550	65.5	>110
2	50 ПУ+50 ТНГ	138	1410	7.78	>110
3	50 ТТСРП 2 + 50 ЛД70	хрупкий			60
4	50 ТТСРП 2 + 50 ТНГ	0.6*	1850		40
5	(50 ТТСРП 2 + 50 ПУ)+50 ТНГ	18.6	91.6	31	90

\* предел пластичности

Принимая во внимание достаточно большую теплоту образования ТТСРП (~1960 кДж/кг), высокую плотность (~1530 кг/м<sup>3</sup>) и низкую чувствительность к удару, представляется возможным использование ТТСРП в качестве энергетической добавки для улучшения свойств уретановых полимерных связующих.

В **Заключении** и **Выводах** подведены основные итоги исследований.

В **Приложении** описан вывод систем кинетических уравнений для расчета критической конверсии и некоторых топологических параметров продуктов реакции совместной циклотримеризации моно- и бифункциональных мономеров, получаемых до точки геля, выполненный В.И. Иржаком.

### **Выводы:**

1. Разработан новый подход к синтезу сверхразветвленных полимеров (СРП), заключающийся в сополициклотримеризации моно- и диизоцианатов (СЦТ).
2. Впервые проведен теоретический расчет зависимости критической конверсии, структурных и молекулярно-массовых параметров продуктов цикло- и социклотримеризации моно- и бифункциональных мономеров (изоцианатов, алкинов, нитрилов и др.) от их исходного соотношения, степени превращения и относительной реакционной способности функциональных групп. На примере алифатических изоцианатов с равной реакционной способностью функциональных групп показано, что полученные теоретические зависимости хорошо описывают экспериментальные данные.
3. На основании проделанного расчета предложены оптимальные условия для синтеза СРП по реакциям СЦТ, позволяющие получать бесфункциональные СРП или СРП с концевыми функциональными группами с максимальными выходами, степенью разветвления и ММ. Синтезированные сверхразветвленные полиизоцианураты на основе гексаметилендиизоцианата и хлоргексаметиленизоцианата охарактеризованы методами ИКС и ЭЖХ.
4. По реакции 1,3-диполярного полициклоприсоединения нового мономера 2-азидо-4,6-бис-(проп-2-инилокси)-1,3,5-триамина (АБПОТ) синтезированы не имеющие аналогов сверхразветвленные полимеры (ТТСРП), содержащие в основе своей структуры попарно сопряженные между собой гетероароматические триазиновые и триазольные циклы, а также ацетиленовые концевые группы. Строение и состав ТТСРП установлены методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , ИКС, элементного анализа и ЭЖХ.
5. Изучены основные кинетические закономерности реакции полимеризации АБПОТ в растворе ДМФА и в массе и показана их сложная зависимость от условий проведения реакции. Кинетика при полимеризации в массе не подчиняется закону второго порядка: на первом этапе процесса эффективная константа скорости увеличивается вследствие слабовыраженного автокатализа; затем она резко уменьшается из-за диффузионных затруднений, вызванных увеличением вязкости системы, причем величина конверсии, при которой наблюдается замедление, возрастает при повышении температуры.
6. На основании кинетических исследований разработан простой и экологически безопасный метод получения ТТСРП в массе с контролем над степенью полимеризации и степенью разветвления, количественным выходом и без побочных реакций. Этот способ практически полностью соответствует основным принципам 'green' и 'click chemistry'.
7. Показано, что ТТСРП стабильны, обладают высокой плотностью, низкой чувствительностью к удару, высокой положительной теплотой образования. Они способны быстро образовывать устойчивые смеси с различными нитропластификаторами в широком диапазоне составов. Установлено, что малые добавки ТТСРП положительно влияют на физико-механические свойства пластифицированных полиуретанов. Предложено использование ТТСРП в качестве новых энергоемких модификаторов полиуретановых связующих.

### **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:**

1. Михайлов Ю. М., Ганина Л. В., Малков Г. В., Калмыков Ю. Б., Эстрин Я. И., Бадаמיшина Э. Р. Взаимодиффузия, фазовые равновесия и физико-механические свойства

ва пластифицированных триазин-триазольных сверхразветвленных полимеров // Боеприпасы и Спецхимия. – 2007. – Т. 3. – С. 29-34.

2. Малков Г. В., Лодыгина В. П., Шастин А. В., Эстрин Я. И., Бадашшина Э. Р., Михайлов Ю. М. Новые триазин-триазольные сверхразветвленные полимеры // Высокомолек. соед. – Сер. Б. – 2007. – Т. 49. – № 12. – С. 2211-2214.

3. Иржак Т. Ф., Иржак В. И., Малков Г. В., Эстрин Я. И., Бадашшина Э. Р. Расчет критической конверсии и топологических параметров полиизоциануратных сверхразветвленных полимеров, получаемых совместной циклотримеризацией моно- и диизоцианатов // Высокомолек. соед. – Сер. А. – 2008. – Т. 50. – № 1. – С. 91-102.

4. Малков Г. В., Лодыгина В. П., Эстрин Я. И., Бадашшина Э. Р. Изучение кинетики 1,3-диполярного циклоприсоединения органических азидов к алкинам // Тез. докл. XXIV Всероссийской школы-симпозиума молодых ученых по химической кинетике. – Моск. обл., пансионат «Березки» – 2006. – С. 46.

5. Малков Г. В., Лодыгина В. П., Эстрин Я. И., Шастин А. В., Бадашшина Э. Р. Новые триазин-триазольные сверхразветвленные полимеры // Докл. Всерос. конф. «Техническая химия. Достижения и перспективы» – Пермь. – 2006. – С. 139-141.

6. Малков Г. В., Лодыгина В. П., Шастин А. В., Эстрин Я. И., Бадашшина Э. Р. Новые триазин-триазольные сверхразветвленные полимеры // Тез. докл. III Всерос. конф. «Энергетические конденсированные системы» – Черногоровка – М. – 2006. – С. 177-178.

7. Малков Г. В., Лодыгина В. П., Шастин А. В., Эстрин Я. И., Бадашшина Э. Р. Получение триазин-триазольных сверхразветвленных полимеров полимеризацией в массе: структура и свойства // Тез. докл. IV Всерос. Каргинск. конф. «Наука о полимерах 21-му веку». – М. – 2007 – Т. 2. – С. 182.

8. Малков Г. В., Иржак Т. Ф., Иржак В. И., Эстрин Я. И., Бадашшина Э. Р. Расчет критической конверсии и топологических параметров полиизоциануратных сверхразветвленных полимеров, получаемых совместной циклотримеризацией моно- и диизоцианатов // Тез. докл. IV Всерос. Каргинск. конф. «Наука о полимерах 21-му веку». – М. – 2007 – Т. 3. – С. 337.

9. Малков Г. В., Лодыгина В. П., Шастин А. В., Эстрин Я. И., Бадашшина Э. Р., Михайлов Ю. М. Кинетические особенности синтеза сверхразветвленных полимеров на основе мономера типа АВ<sub>2</sub>: 2-азидо-4,6-бис-(проп-2-инилокси)-1,3,5-триазина в растворе и в массе // Тез. докл. XXV Всероссийской школы-симпозиума молодых ученых по химической кинетике. – Моск. обл., Пансионат «Юность» – 2007. – С. 40.

10. Malkov G. V., Shastin A. V., Estrin Y. I., Badamshina E. R., Mikhailov Y. M. Novel hyperbranched poly([1,2,3]-triazole-[1,3,5]-triazine)s // 10<sup>th</sup> International Seminar “New Trends in Research of Energetic Materials” – Czech Republic, Pardubice. – 2007 – V. 2. – P. 753-765.

11. Malkov G. V., Irzhak T. F., Irzhak V. I., Estrin Y. I., Badamshina E. R. Calculation of critical conversion and topological parameters of hyperbranched polymers produced by copolycyclotrimerisation of mono- and difunctional monomers and synthesis of hyperbranched polyisocyanurates // The 6th East Asian Symposium on Polymers for Advanced Technology (EASPAT-07) – China, Li-jiang. – 2007. – P. 28-29.

---

Заказ № 222/05/08 Подписано в печать 22.05.2008 Тираж 120 экз. Усл. п.л. 1,5

---



ООО "Цифровичок", тел. (495) 797-75-76; (495) 778-22-20  
*[www.cfr.ru](http://www.cfr.ru) ; e-mail: [info@cfr.ru](mailto:info@cfr.ru)*